

**Исследование состава пара теллура  
статическим методом**

*Е.Н. Вигдорович*

*Московский технологический университет, г. Москва, Россия*

*evgvig@mail.ru*

Статический метод с использованием нуль-манометра позволяет с высокой точностью проводить измерения давления пара. Данные по температурной зависимости давления ненасыщенного пара вещества (отсутствует конденсированная фаза) в статическом эксперименте позволяют определять состав пара. В работе рассмотрена многокомпонентная система, состоящая из молекул, содержащих  $i$ -е количество атомов. Разработаны математические закономерности при исследовании молекулярного состава многокомпонентного пара. Получена в совокупности с исходными уравнениями система  $n$  линейных уравнений с  $n$  неизвестными. Система уравнений совместна и имеет единственное решение, так как определитель, составленный из коэффициентов при неизвестных парциальных давлениях компонентов, отличен от нуля. Экспериментально статическим методом исследован состав пара теллура. Показано, что пар теллура состоит в основном из находящихся в равновесии одно-, двух- и четырехатомных молекул ( $\text{Te}_2 = 2\text{Te}$  и  $\text{Te}_4 = 2\text{Te}_2$ ). Обработка полученных экспериментальных данных позволила получить уравнения температурной зависимости констант и выявить изменение среднего числа атомов теллура в газовой фазе в широком интервале давлений и температур.

**Ключевые слова:** нуль-манометр; состав пара; теллур; константа равновесия

**Для цитирования:** Вигдорович Е.Н. Исследование состава пара теллура статическим методом // Изв. вузов. Электроника. – 2018. – Т. 23. – № 5. – С. 446–453. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-5-446-453.

## Study on Tellurium Vapor Composition by Static Method

*E.N. Vigdorovich*

*Moscow Technological University, Moscow, Russia*

*evgvig@mail.ru*

**Abstract:** The static method using a zero-manometer enables with high accuracy to perform measurements of the vapor pressure. The data on the temperature dependence of the substance non-saturated vapor (the condensed phase is absent) in the static experiment allow the determination of the vapor composition. In this work a multi-component system, consisting of molecules, containing the  $i$ -th quantity of atoms, has been considered. The mathematical regularities during studying molecular composition of multicomponent vapor have been developed. Jointly with the initial equations the system of  $n$  linear equations with  $n$  unknowns has been obtained. The system of equations is compatible and has only one solution, as a determinant, composed by the coefficients at unknown partial pressure of the components, differs from zero. The tellurium vapor composition has been investigated by the experimental static method. It has been shown that the tellurium vapor mainly consists of the equilibrium of one-, two- and four atom molecules  $\text{Te}_2 = 2\text{Te}$  and  $\text{Te}_4 = 2\text{Te}_2$ . The processing of the obtained experimental data has enabled to obtain the equations of the temperature dependence of the constants and to reveal the change of the tellurium average number of atoms in a gas phase in a broad interval of pressures and temperatures.

**Keywords:** zero-manometer; steam composition, tellurium; equilibrium constant

**For citation:** Vigdorovich E.N. Study on tellurium vapor composition by static method. *Proc. Univ. Electronics*, 2018, vol. 23, no. 5, pp. 446–453. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-5-446-453.

**Введение.** Для современной микроэлектроники перспективными являются соединения теллура с элементами второй группы таблицы Менделеева, в частности теллурид кадмия, теллурид цинка и твердые растворы на их основе. Для эффективных фотоприемных устройств ИК-техники применяются твердые растворы кадмий–ртуть–теллур (КРТ) [1–6]. Основные методы получения соединений теллура из газовой фазы – эпитаксия из металлоорганических соединений и молекулярно-лучевая эпитаксия [7–11]. При реализации этих методов необходимы корректные данные по давлению и молекулярному составу пара наиболее летучего компонента – теллура.

Существуют различные методы определения давления пара – статические, динамические и кинетические. Одним из методов, позволяющим с высокой точностью проводить измерения давления пара, является статический метод с использованием нуль-манометра. Обзор методов определения давления пара мембранными манометрами с датчиками давления, регистрирующими изменение индуктивности, емкости или деформации, дан в работах [12, 13]. Развитие и совершенствование статического метода излагаются в работах [14–17].

Цель настоящей работы – разработка математических закономерностей при исследовании молекулярного состава многокомпонентного пара и использование их для обработки данных исследования в условиях статического эксперимента.

**Математические закономерности.** При изучении молекулярного состава определяют температурную зависимость давления ненасыщенного пара вещества (отсутствует конденсированная фаза). Рассмотрим систему, состоящую из молекул, содержащих  $i$ -е количество атомов:

$$\sum_{i=1}^n P_i = P, \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n iP_i = \nu P = P_0, \quad (2)$$

где  $P$  – общее давление пара смеси;  $P_0$  – давление, которое имело бы соответствующее количество вещества в состоянии одноатомного пара;  $\nu$  – среднее число атомов в молекуле, которое равно

$$\nu = \frac{qRT}{AVP}.$$

Здесь  $q$  – масса испаряемого вещества;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $A$  – атомный вес вещества;  $V$  – объем загрузочной части испарителя.

Равновесие молекулярных форм вещества в паре можно представить системой уравнений

$$\begin{aligned} A_2 &= 2A_1, \\ A_3 &= 3A_1, \\ A_n &= nA_1. \end{aligned} \quad (3)$$

Соответствующие константы равновесия равны:

$$\begin{aligned} K_2 &= P_1^2 / P_2, \\ K_3 &= P_1^3 / P_3, \\ K_n &= P_1^n / P_n. \end{aligned} \quad (4)$$

Дифференцируя уравнения (1), (2) по общему давлению при постоянной температуре, получаем

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \frac{dP_i}{dP} - 1 &= 0, \\ 2P_2 \frac{dP_1}{dP} - P_1 \frac{dP_2}{dP} &= 0, \\ \dots\dots\dots \\ nP_n \frac{dP_1}{dP} - P_1 \frac{dP_n}{dP} &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Решая систему уравнений (5), получаем выражения

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dP} &= \frac{P_1}{P_0}, \\ \frac{dP_2}{dP} &= 2 \frac{P_2}{P_0}, \\ \frac{dP_3}{dP} &= 3 \frac{P_3}{P_0}. \end{aligned} \quad (6)$$

Дифференцируя уравнение (2) последовательно  $(n-2)$  раза с учетом равенства (6), получаем в совокупности с уравнениями (1), (2) систему  $n$  линейных уравнений с  $n$  неизвестными:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n P_i &= P, \\ \sum_{i=1}^n iP_i &= vP = P_0, \\ \sum_{i=1}^n i^2 P_i &= P_0 \frac{dP_0}{dP}, \\ \sum_{i=1}^n i^2 P_i &= P_0 \frac{dP_0}{dP}, \\ &\dots\dots\dots \\ \sum_{i=1}^n i^{n-1} P_i &= P_0 \frac{d}{dP} \left[ \dots \frac{d}{dP} \left( P_0 \frac{dP_0}{dP} \right) \dots \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Система уравнений (7) совместна и имеет единственное решение, так как определитель, составленный из коэффициентов при неизвестных парциальных давлениях компонентов, отличен от нуля.

**Определение состава пара теллура.** Количественных термодинамических данных о равновесии  $\text{Te}_2 = 2\text{Te}$  в справочной литературе нет. Имеется только качественная информация. В Большой технической энциклопедии, обновленной в 2010 г., со ссылкой на работы [1, 2, 14] указывается, что около точки кипения пар состоит из молекул  $\text{Te}_2$ , диссоциация  $\text{Te}_2 = 2\text{Te}$  начинается при температуре более 1300 К, при температуре более 2500 К пар теллура одноатомный.

В настоящей работе состав пара теллура исследуется статическим методом с использованием мембранного манометра. Система для статического измерения давления пара веществ состоит из двух объемов кварцевого устройства – загрузочного и измерительного, разделенных чувствительной плоской мембраной, к которой прикреплена механическая система усиления, регистрирующая прогиб мембраны. Перед проведением исследований в загрузочную часть определенного объема помещается навеска вещества и оба объема устройства вакуумируются. Загрузочная часть устройства запаивается, и в измерительном объеме фиксируется нулевое положение регистрирующего устройства. При повышении температуры давление пара в загрузочной части также повышается и в измерительной части устройства компенсируется давлением инертного газа, что фиксируется с помощью измерительного устройства. Для получения равновесных значений давления измерения проводятся после длительной выдержки при определенной температуре. Для измерения давления в компенсационной части мембранного манометра используется пьезоэлектрический датчик PREMAGARD 1140 (Германия), позволяющий определять давление в заданном диапазоне с погрешностью  $\pm 1,5\%$ .

Статический метод позволяет получать точные данные по составу пара трехкомпонентной смеси. Мембранный манометр состоит из трех объемов, соединенных тонкими трубками для перепайки при изменении объема загрузочной части манометра. Для получения  $P$ – $T$ – $V$ -диаграммы после проведения одного опыта из крайней емкости загрузочной части мембранного манометра вещество перегоняется в емкость, более близкую к мембране, и крайняя емкость отпаивается. Опыт повторяется с той же навеской, но

уже при новом объеме. Затем отпайвается вторая емкость, и опыт повторяется с третьим объемом. Это позволяет измерять температурную зависимость давления ненасыщенного пара при разных объемах загрузочной части манометра и в широком диапазоне давлений.

Рассмотрим систему, состоящую из одно-, двух- и четырехатомных молекул вещества  $A$ , парциальные давления которых обозначим соответственно  $P_1, P_2, P_4$ . Запишем уравнения, связывающие парциальные давления паров компонентов с общим давлением:

$$P_1 + P_2 + P_4 = P, \quad (8)$$

$$P_1 + 2P_2 + 4P_4 = \nu P = P_0, \quad (9)$$

$$\nu = qRT/AVP. \quad (10)$$

Константы равновесия реакций  $A_2 \rightleftharpoons 2A_1$ ,  $A_4 \rightleftharpoons 2A_2$  представим в виде

$$K_1 = \frac{P_1^2}{P_2}, \quad K_2 = \frac{P_2^2}{P_4}. \quad (11)$$

Дифференцируя уравнения (8), (11) по общему давлению при постоянной температуре, получаем после преобразований выражения для производных парциальных давлений:

$$\frac{dP_1}{dP} = \frac{P_1}{P_0}, \quad \frac{dP_2}{dP} = \frac{2P_2}{P_0}, \quad \frac{dP_4}{dP} = \frac{4P_4}{P_0}. \quad (12)$$

Дифференцируя уравнение (9) и используя равенства (12), получаем

$$P_1 + 4P_2 + 16P_4 = P_0 P'_0, \quad (13)$$

где  $P'_0$  – производная  $P_0$  по общему давлению смеси.

Уравнения (8), (9) и (13) образуют линейную систему, которая может быть использована для определения парциальных давлений. Решая ее относительно  $P_1$  и  $P_2$ , получаем

$$P_1 = \frac{1}{3}(8P + P_0 P'_0 - 6P_0), \quad (14)$$

$$P_2 = \frac{1}{2}(5P + P_0 P'_0 - 4P_0), \quad (15)$$

$$P_4 = P - P_1 - P_2, \quad (16)$$

где  $P'_0$  – находится из эмпирического уравнения  $P'_0 = f(P)$ .

Для нахождения  $P_0$  зависимость  $P_0$  от  $P$  аппроксимируется гиперболой вида

$$\nu = [a + b(P - \frac{1}{4}P_0)]^{-1}. \quad (17)$$

Для выравнивания кривой следует положить  $y = \frac{1}{\nu}$  и  $x = P - \frac{1}{4}P_0$ .

Рассчитываемый состав очень чувствителен к экспериментальным погрешностям в определении  $P$  и  $P_0$ . Поэтому при нахождении эмпирической зависимости необходимо иметь критерий оценки корректности экспериментальных данных. Такой критерий можно получить, дифференцируя уравнение (14) с учетом первого равенства (12). После преобразования получаем уравнение, которому должна удовлетворять зависимость

$$P_0 P_0'' + (P_0')^2 - 7P_0' + 8/v + 14 = 0. \quad (18)$$

Рассмотренная методика позволяет обрабатывать экспериментальные данные по давлению ненасыщенного пара теллура, полученные с помощью кварцевого мембранного манометра в интервале температур 973–1173 К и диапазоне давления 10–150 мм рт. ст. Экспериментальные данные, отличающиеся от критерия (18) больше чем на 2 %, при обработке результатов не использовались. Доверительный интервал определяется по формулам дисперсионного анализа с использованием распределения Стьюдента. Суммарный доверительный интервал в настоящем исследовании с доверительной вероятностью 0,95 равен 5%.

В результате расчета по уравнениям (14)–(16) с учетом (18) определено, что пар теллура состоит в основном из одно-, двух- и четырехатомных молекул, которые находятся в равновесии:  $\text{Te}_2 = 2\text{Te}$ ,  $\text{Te}_4 = 2\text{Te}_2$ . Соответствующие константы равны:

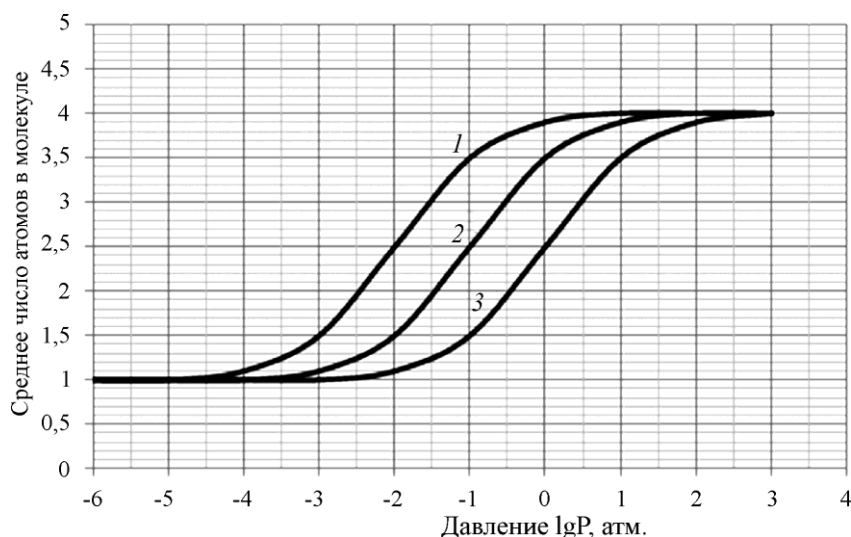
$$K_1 = \frac{P_{\text{Te}}^2}{P_{\text{Te}_2}}, \quad K_2 = \frac{P_{\text{Te}_2}^2}{P_{\text{Te}_4}}.$$

Обработка полученных экспериментальных данных позволяет получить уравнения температурной зависимости констант в виде

$$\lg K_1 = (7,6293 \pm 0,031) - (8900 \pm 150)/T,$$

$$\lg K_2 = (6,3408 \pm 0,032) - (3411 \pm 170)/T.$$

На рисунке на основании экспериментальных данных приведена расчетная зависимость среднего числа атомов в молекуле теллура от температуры и давления.



Зависимость среднего числа атомов в молекуле теллура от давления при разной температуре:

1 – 1073 К; 2 – 1273 К; 3 – 1473 К

Dependence of the average number of atoms in the tellurium molecule on temperature and pressure:

1 – 1073 К; 2 – 1273 К; 3 – 1473 К

Энтальпия и энтальпия соответствующих реакций равны:

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= 170,1 \pm 3,3 \text{ кДж/моль}, & \Delta H_2 &= 65,2 \pm 2,5 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta S_1 &= 145,4 \pm 0,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град}, & \Delta S_2 &= 120,8 \pm 0,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град}.\end{aligned}$$

Доверительный интервал определяется по формулам дисперсионного анализа с использованием распределения Стьюдента.

**Заключение.** При разработке новых процессов данные по давлению и составу пара веществ являются определяющими. Проведенные исследования давления ненасыщенного пара теллура методом мембранного манометра показали, что пар теллура состоит в основном из находящихся в равновесии одно-, двух- и четырехатомных молекул. Обработка полученных экспериментальных данных позволила получить уравнения температурной зависимости соответствующих констант и выявить зависимость среднего числа атомов теллура в газовой фазе в широком интервале давлений и температур.

### Литература

1. Кудрявцев А.А. Химия и технология селена и теллура. – М.: Металлургия, 1968. – 132 с.
2. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. – М.: Наука, 1968. – 215 с.
3. Пашилкин А.С., Михайлова М.С. Анализ термодинамических функций твердого теллурида висмута // Известия вузов. Электроника. – 2015. – Т. 20. – № 2. – С. 198–200.
4. Grosse P. Die Festkörpereigenschaften von Tellur. – Berlin – Heidelberg – New York: Springer-Verlag, 1969. – 208 s.
5. Молекулярно-лучевая эпитаксия твердых растворов кадмий-ртуть-теллур на «альтернативных» подложках / Ю.Г. Сидоров, С.А. Дворецкий, В.С. Варавин и др. // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35. – Вып. 9. – С. 28–30.
6. Сидоров Ю.Г., Якушев М.В., Колесников А.В. Дислокации в гетероэпитаксиальных структурах теллурида кадмия на подложках из арсенида галлия и кремния // Автометрия. – 2014. – Т. 50. – № 3. – С. 25–33.
7. Sidorov Y.G., Yakushev M.V., Kolesnikov A.V. Dislocations in CdTe heteroepitaxial structures on GaAs and Si substrates // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. – 2014. – Vol. 50. – No. 3. – P. 234–240.
8. Тулеушев Ю.Ж., Володин В.Н., Мигунова А.А., Лисицын В.Н. Теллурид кадмия в пленках системы теллур–кадмий, сформированной ультрадисперсными частицами // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – Вып. 8. – С. 67–71.
9. Triboulet R., Siffert P. CdTe and related compounds; physics, defects, hetero- and nano-structures, crystal growth, surfaces and applications // Elsevier Science. – 2010. – Part II. – P. 73–76.
10. Выращивание эпитаксиальных слоев  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  на подложках GaAs большого диаметра химическим осаждением из паров МОС и ртути / А.Н. Мусеев, А.В. Чилисов, Б.С. Степанов и др. // Успехи прикладной физики. – 2013. – Т. 1. – № 2. – С. 209–215.
11. Гетероструктуры CdHgTe для нового поколения ИК-фотоприемников, работающих при повышенных температурах / В.С. Варавин, В.В. Васильев, А.А. Гузев и др. // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50. – № 12. – С. 1652–1656.
12. Лекк Дж. Измерение давления в вакуумных системах. – М.: Мир, 1966. – 208 с.
13. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. – Л.: Химия, 1970. – 208 с.
14. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / под ред. В. П. Глушко. – М.: Изд-во АН СССР, 1978–1984. Т. 1–4.
15. Вигдорович Е.Н., Эскин С.М. Фазовые равновесия в системе Zn–Ga–P // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1979. – Т. 15. – Вып. 11. – С. 1909–1912.
16. Вигдорович Е.Н., Эскин С.М. Тензиметрические исследования и физико-химический анализ фазовых равновесий в системах, используемых при получении эпитаксиальных слоев III–V и твердых растворов на их основе // Обзоры по электронной технике. Сер. Материалы. – 1987. – Вып. 3. – С. 44.
17. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. – М.: Мир, 2002. – 205 с.

Поступила 14.02.2018 г.; принята к публикации 19.06.2018 г.



**Вигдорovich Евгений Наумович** – доктор технических наук, профессор кафедры оптических и биотехнических систем и технологий Физико-технологического института Московского технологического университета (Россия, 107076, г. Москва, Стромынка, д. 20), evgvig@mail.ru

### References

1. Kudryavtsev A.A. *The chemistry and technology of selenium and tellurium*. Moscow, Metallurgy Publ., 1968. 132 p. (In Russian).
2. Chizhikov D.M., Happy V.P. *Tellurium and the tellurides*. Moscow, Nauka Publ., 1968. 215 p. (In Russian).
3. Pachinkin A.S., Mikhailova M.S. Analysis of thermodynamic functions of solid bismuth telluride. *Izvestiya vuzov. Elektronika = Proceedings of Universities. Electronics*, 2015, vol. 20, no. 2, pp. 198–200. (In Russian).
4. Die Grosse P. *Festkörper eigenschaften von tellur*. Springer – Verlag, Berlin – Heidelberg – New York, 1969. 208 p.
5. Sidorov Yu. G., Butler S.A., Varavin V.S., Mikhailov N.N., Yakushev M.V., Sabinina I.V. Molecular beam epitaxy of cadmium-mercury-tellurium solid solutions on «alternative» substrates. *Semiconductors*, 2001, vol. 35, iss. 9, pp. 28–30.
6. Sidorov Yu.G., Yakushev M.V., Kolesnikov A.V. Dislocations in heteroepitaxial structures of cadmium telluride on substrates of gallium arsenide and silicon. *Avtometriya = Autometry*, 2014, vol. 50, no. 3, pp. 25–33. (In Russian).
7. Sidorov Y.G., Yakushev M.V., Kolesnikov A.V. Dislocations in CdTe heteroepitaxial structures on GaAs and Si substrates. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, 2014, vol. 50, no. 3, pp. 234–240.
8. Tuleushev Yu. Zh., Volodin V. N., Migunova A. A., Lisitsyn V. N. Cadmium telluride in films of the tellurium-cadmium system formed by ultradisperse particles. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki = Journal of technical physics*, 2015, vol. 85, iss. 8, pp. 67–71.
9. Triboulet R., Siffert P. *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications*. Elsevier Science. 2010. Part II, pp. 73–76.
10. Moiseev A.N., Chilyasov A.V., Stepanov B.S., Savinov K.E., Kotkov A.P., Grishnova N.D. The growing of epitaxial layers of  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  on GaAs substrates of large diameter chemical vapor deposition of MOS and mercury. *Advances in applied physics*, 2013, vol. 1, no. 2, pp. 209–215.
11. Varavin V.S., Vasiliev V.V., Guzev A.A., Butler S. A., Kovchavtsev A.P., Marin D.V., Sabinina I.V., Sidorov Yu.G. Sidorov G.Y., Tsarenko A.V., Yakushev M.V. CdHgTe heterostructures for the new generation of IR photodetectors operating at elevated temperatures. *Semiconductors*, 2016, vol. 50, no. 12, pp. 1652–1656.
12. Lecques J. *Pressure measurement in vacuum systems*. Moscow, Mir Publ., 1966. 208 p. (In Russian).
13. Suvorov A.V. *Thermodynamic chemistry of the vapor state*. St. Petersburg, Chemistry Publ., 1970. 208 p. (In Russian).
14. *Thermodynamic properties of individual substances: Handbook*. Ed. by V. P. Glushko. Moscow, Publishing house of the USSR Academy of Sciences, 1978–1984, vol.1–4. (In Russian).
15. Vigdorovich E.N., Eskin S.M. Phase equilibria in the system Zn-Ga-P, *Izv. AN SSSR. Ser. Neorganicheskiye materialy = Proc. USSR Academy of Sciences. Ser. Inorganic material*, 1979, vol 15, iss. 11, pp.1909–1912. (In Russian).
16. Vigdorovich E.N., Eskin S. M. Tensimetric research and physical and chemical analysis of phase equilibrium in systems used in the production of epitaxial layers of III-V and solid solutions based on them. *Obzory po elektronnoy tekhnike. Ser. Materialy = Reviews of electronic technology. Ser. Materials*, 1987, vol. 3, P. 44. (In Russian).
17. Sluchinskaya I.A. *Fundamentals of material science and technology of semiconductors*. Moscow, Mir Publ., 2002. 205 p. (In Russian).

Submitted 14.02.2018; Accepted 19.06.2018.

### Information about the author:

**Eugene N. Vigdorovich** – Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Optical and Biotechnical Systems and Technologies Department, Institute of Physics and Technology, Moscow Technological University (Russia, 107076, Moscow, Stromynka, 20), evgvig@mail.ru